Mineralogische und chemische Untersuchungen am Kupferschmelztiegel vom Burgäschisee

Autor(en): **Maggetti, M. / Gloor, F.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles = Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg**

Band (Jahr): **67 (1978)**

Heft 2

PDF erstellt am: **30.04.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-308567

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Mineralogische und chemische Untersuchungen am Kupferschmelztiegel vom Burgäschisee

von M. MAGGETTI,
Institut für Mineralogie und Petrographie, Universität Freiburg, 1700 Freiburg,
und F. GLOOR,
Gloor Instruments, Sonnhaldenstr. 6B, 8610 Uster

1. Archäologische Problemstellung

Im Rahmen einer größeren mineralogisch-petrographischen Untersuchung der neolithischen Keramik vom Burgäschisee stellte sich auch die Frage, mit welcher naturwissenschaftlichen Methode die Funktion eines von archäologischer Seite als Kupferschmelztiegel bezeichneten Gefäßes (Abb. 1) überprüft werden könne. Ähnliche Objekte wurden z.B. von DRACK (1969, S. 72) und WYSS (1969, S. 137) beschrieben und in diesem Sinne gedeutet.

Bei den vorzunehmenden Untersuchungen sollte das Gefäß, da es sich um ein Einzelstück handelt, absolut intakt bleiben. Aus diesem Grunde schieden von vorneherein alle Methoden aus, bei denen dem Objekt eine geringe Menge Substanz entnommen und analysiert wird (wie dies z.B. bei der Spektralanalyse oder bei der wellenlängen-dispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse geschieht).

Es bot sich in diesem Falle hingegen das energiedispersive Röntgenfluoreszenzverfahren an, das seit einiger Zeit auf dem Markt ist. Über das Prinzipielle der Methode orientiert BERTIN (1975).

Als zweite Methode wurde die röntgenographische Phasenanalyse benutzt; mit ihr sollten zusätzliche Informationen über die eventuell vorhandenen Kupferträger gewonnen werden.

2. Der zerstörungsfreie physiko-chemische Kupfernachweis

Als Analysengerät wurde ein energiedispersives Röntgenfluoreszenz-System der Firmen Tracor – NSI gewählt. Das aus zwei Einheiten aufgebaute Gerät besteht aus:

Abb. 1: Der Schmelztiegel vom Burgäschisee. Auf der Innenseite hebt sich gut der dunkle, rostrote Belag vom hellen Untergrund ab. Die Pfeile bezeichnen die krümeligen, schwarzen Aggregate.

a) dem Probenwechsler mit Halbleiterdetektor, Röntgenröhre für die Anregung, Filterwechsler zum Filtern der Anregungstrahlung, Vakuumpumpe sowie dazugehörige Elektronik,
b) dem computerisierten Auswertegerät (Analysator) mit Minicomputer, Bildschirm, Floppyspeicher, X–Y Schreiber, Teltype sowie den notwendigen Programmen.

Der äußerst einfache Aufbau des Probenwechslers erlaubt auch Messungen an großen Einzelstücken. Abb. 2 zeigt einen Schnitt durch den Strahlengang innerhalb des Probenwechslers, sowie die ungefähre Lage des hier beschriebenen Tiegels. Der unterschiedliche Strahlengang und die daraus resultierende unterschiedliche Empfindlichkeit bei der Messung von Innen- resp. Außenseite kann durch entsprechende Programme größtenteils korrigiert werden.

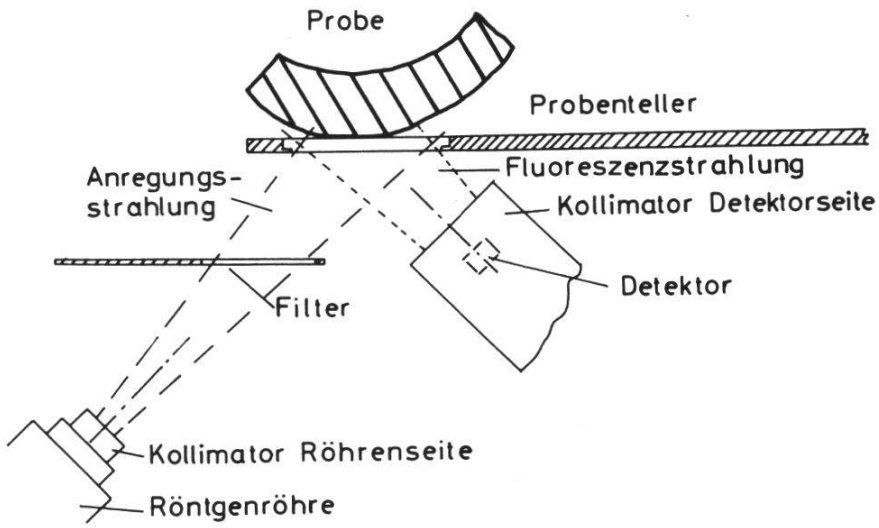

Abb. 2: Anordnung des energiedispersiven Meßsystems.

Dazu einige technische Einzelheiten:

a) Die analysierte Fläche auf der Höhe der Probenebene beträgt ca. 4,3 cm^2 (Ellipse von 20 mm x 28 mm).
b) Die Analysenzeit betrug 100 sec.
c) Für die Anregung wurde eine Röntgenröhre mit Ag-Anode verwendet. Es wurde mit 4 unterschiedlichen Anregungsbedingungen gearbeitet:
   A) Meßbereich für leichte Elemente Al–S (7 kV, 0,5 mA, kein Filter).
   B) Meßbereich für leichte-mittelschwere Elemente K-Fe (10 kV, 0,3 mA, Al-Filter).
   C) Meßbereich für mittelschwere Elemente Ti-Mo (30 kV, 0,4 mA, Ag-Filter).
   D) Meßbereich für schwere Elemente Br-Ba (50 kV, 0,5 mA, Cu-Filter).
d) Für die Analyse der leichten Elemente muß im Vakuum oder unter Heliumatmosphäre gearbeitet werden. Bei diesem Beispiel wurde mit Vakuum von ca. 0,2 Torr gemessen.
e) Die mittlere Analysentiefe der K-Strahlung beträgt:
   Für Element Al Bereich A 2,6 μm,
   Für Element Ca Bereich B 7,7 μm,
   Für Element Cu Bereich C 77 μm,
   Für Element Ba Bereich D 3 mm.

Diese errechneten Werte zeigen die um 3 Größenordnungen verschiedene Eindringtiefe. Daraus ergibt sich auch ein entsprechend unterschiedliches Analysenvolumen je nach Element.

Die Arbeitsgänge für die hier erwähnte Anwendung beschränkten sich auf:

a) Positionieren der Probe im Probenwechsler.
b) Wählen der Anregungsbedingungen (kV, mA, Filter).
c) Wählen des Energiebereiches für das Spektrum sowie der Aufnahmezeit.
d) Datenaquisition (Aufnahme), 100 sec live-time.
e) Wählen der für die Integration nötigen Energiefenster.
f) Ausdrucken der Integrate des Energiefensters (semiquantitative Analyse).
g) Ausdrucken der Spektren auf dem X–Y Schreiber.

Für die hier wiedergegebene Analyse sind also recht wenig Arbeitsgänge erforderlich. Die Methode arbeitet zerstörungsfrei, und sie läßt sich sehr einfach automatisieren.

Bei der Untersuchung wurde von der Annahme ausgegangen, daß das Gefäß wirklich als Kupferschmelztiegel verwendet worden ist. In diesem Falle sollten im *Gefäßinnern* noch Spuren der Kupferschmelze erhalten geblieben sein, und zwar bevorzugt in den oberflächennahen Bereichen, da es sich beim vorliegenden keramischen Tiegel um ein poröses Material handelt. In der Tat ist unter dem Binokular zu erkennen, daß die Innenseite noch Spuren eines oberflächlich haftenden, rostroten Pigments enthält, das gegen den Rand hin von einem schwarzen Film bedeckt wird. An mehreren Stellen – besonders häufig in der oberen Randpartie – liegen über diesem Film kleinkörnige Aggregate eines schwarzen, im frischen Bruche kiesig-gelben Minerals. Falls die archäologische Annahme korrekt wäre, müßte die vergleichende chemische Analyse der Außen- und Innenseite des Objektes eine höhere Kupfer-Konzentration im Innern erbringen.

Die Abb. 3 zeigt einige energiedispersive Röntgenspektren. Man erkennt, daß die Innenseite deutlich silizium-, titan- und eisenärmer, aber reicher an Schwefel, Kalzium und *Kupfer* ist als die Außenseite. Zinn konnte nicht nachgewiesen werden.

Der höhere Aluminiumgehalt (und niedrigere Silizium-, Titan-, Eisengehalt) der inneren Bereiche kann mit einem höheren Tonmineralgehalt erklärt werden (Abdichten des Gefäßinnern mit einer feinen Tonschlämmung). Der Schwefel ist an das Kupfer gebunden (s. weiter vorne), nur der höhere Kalziumgehalt ist rätselhaft.

Der Nachweis einer deutlich höheren Kupfer-Konzentration im Gefäßinnern würde für die Richtigkeit der archäologischen Interpretation sprechen, doch muß noch abgeklärt werden, in welcher mineralogischen Form das Kupfer vorliegt. Diesen Aspekt behandelt der nächste Abschnitt.

3. Mineralogische Untersuchung und Diskussion

Die röntgenographische Analyse der Pigmente ergab nur für die schwarzen Aggregate eine eindeutige Bestimmung: *Kupferkies* ($CuFeS_2$). Der schwarze Film und das rostrote Pigment erwiesen sich als röntgenamorph. Nach mikrochemischen Untersuchungen handelt es sich beim rostroten Pigment um eine eisenreiche und nicht um eine kupferhaltige Substanz – demzufolge kann das Pigment mit großer Wahrscheinlichkeit als *Goethit* (α–FeOOH) angesehen werden. Der schwarze Film ist – wegen des Überganges zu den krümeligen schwarzen Aggregaten – wie diese als Kupferkies anzusehen.

Das mit dem energiedispersiven Verfahren nachgewiesene Kupfer des Scherbeninnern ist nach den mineralogischen Untersuchungen also nur im Kupferkies lokalisiert. Einen zusätzlichen Beweis liefert die gleichzeitig höhere Schwefel-Konzentration. Pyrit (SCHMID, 1977) konnte nicht nachgewiesen werden. Kupferkies ist das wichtigste Kupfererz und war dem neolithischen Menschen

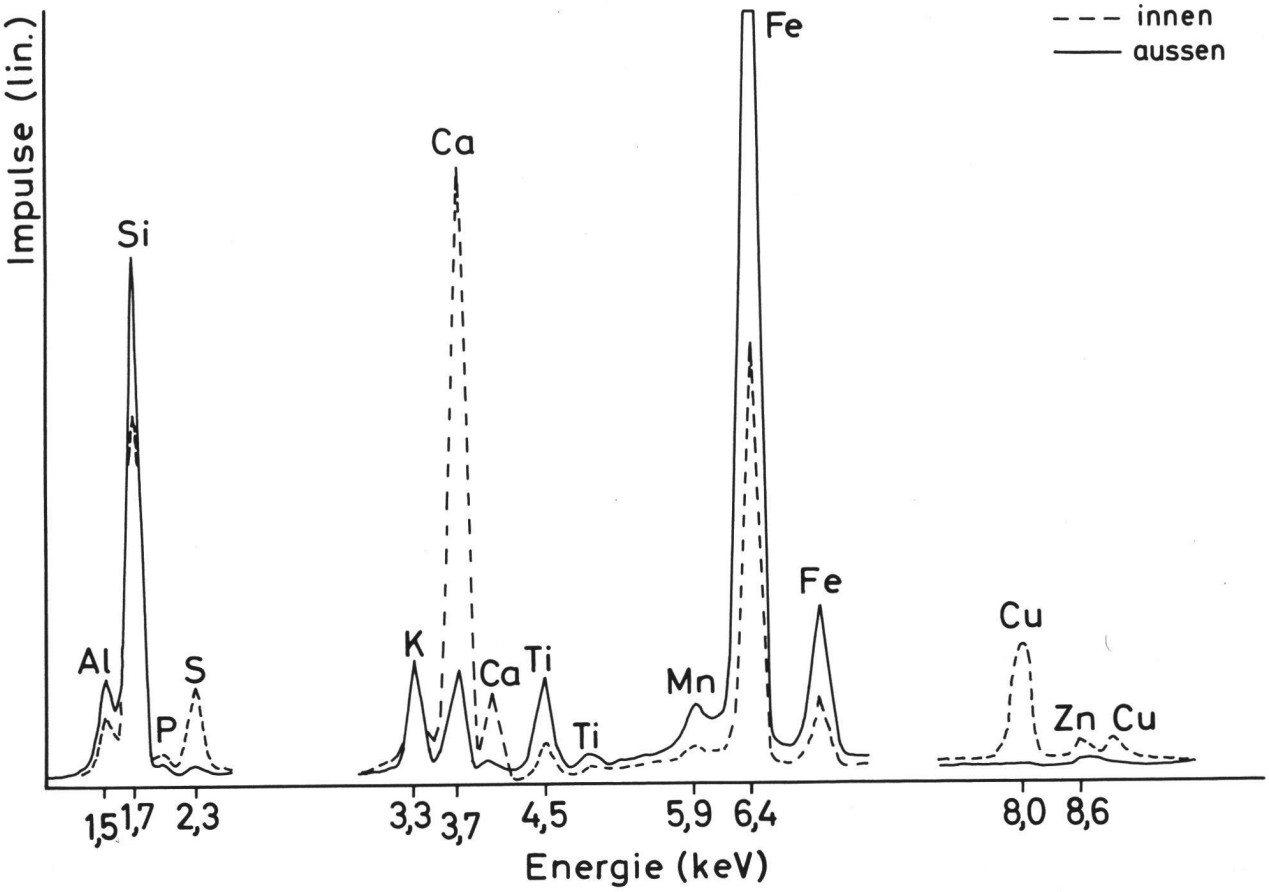

Abb. 3: Energiedispersive Röntgenspektren der Außen- und Innenseite des Schmelztiegels. Die Innenseite ist deutlich Ca-, Cu-, S- und Zn-reicher als die Außenseite.

sicher bekannt. Die Präsenz des Erzes im Tiegel wirft aber ein Problem auf. Nach der herrschenden Meinung wurde nämlich in solchen Tiegeln das Rohkupfer aufgeschmolzen, bevor es in die Gußform geleert wurde. Man müßte in solch einem Tiegel also das Metall bzw. dessen oxidisch-hydroxidischen Umwandlungsprodukte finden und nicht das Ausgangserz wie in vorliegendem Falle. Wie kam der Kupferkies in den Tiegel? Ist er etwa noch ein Relikt der Verhüttung, d.h. wurde er als Verunreinigung – zusammen mit dem Rohkupfer – in den Tiegel gebracht und blieb beim Ausgießen des Kupfers am Rande haften? In diesem Falle wäre der Tiegel tatsächlich als Kupferschmelztiegel gebraucht worden. Oder diente das Gefäß einem anderen Zweck? Man könnte an die Verwendung als Lampe denken, wie dies SCHMID (1977) für zwei Tonlampen von Twann nachgewiesen hat. Bei diesen beiden Lampen finden sich Pyritflitterchen (FeS_2) als Bodensatz. Die Entstehung dieses Bodensatzes deutet SCHMID (1977, S. 23) wie folgt: "Der Belag entstand, als beim Feuerschlagen mit Silex gegen Pyrit über der Lampe kleine Pyritschüppchen absprangen, die dann im flüssigen Fett der brennenden Lampe auf den Boden sanken." Gegen eine mögliche Verwendung als Lampe sprechen aber die krümelige Form der Kupferkiesaggregate und deren Vorkommen am oberen Tiegelrand. Eine definitive Klärung dieser Problematik wird nur die Untersuchung aller bekannten gleichaltrigen Schmelztiegel liefern.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Strahm und Herrn Dr. Wyss danken wir für die anregenden Diskussionen.

Zusammenfassung

Auf der Innenseite des neolithischen Kupferschmelztiegels vom Burgäschisee finden sich schwarze Kupferkies- und rostrote Goethitpigmente. Die Verwendung des Tiegels als Schmelztiegel oder als Lampe wird diskutiert.

Résumé

La surface interne du creuset de fusion néolithique du Burgäschisee est parsemée de pigments noirs (chalcopyrite) et rouge-bruns (goethite). L'emploi comme creuset ou lampe est discuté.

Abstract

The inner surface of the neolithic melting pot from the Burgäschisee contains black (chalcopyrite) and red-brown pigments (goethite). The use as melting pot or as lamp is discussed.

Literaturverzeichnis

BERTIN, P.: Principles and practice of X–ray spectrometric analysis 2nd ed. Plenum Press: New York 1975.

DRACK, W.: Die frühen Kulturen mitteleuropäischer Herkunft. In: Ur- und frühgeschichtliche Archäologie der Schweiz. 2. Die Jüngere Steinzeit, 67–82. Schweiz. Ges. Ur- u. Frühgeschichte: Basel 1969.

SCHMID, E.: Zwei Tonlampen von Twann mit gelbglänzendem Bodenbelag. Mitteilungsblatt Schweiz. Ges. Ur- und Frühgeschichte *32, 8,* 21–23 (1977).

WYSS, R.: Wirtschaft und Technik. In: Ur- und frühgeschichtliche Archäologie der Schweiz. 2. Die Jüngere Steinzeit, 117–138. Schweiz. Ges. Ur- und Frühgeschichte: Basel 1969.